

明細書

紫外線励起発光素子

5

技術分野

本発明は、紫外線励起発光素子に関する。

背景技術

紫外線励起発光素子は、冷陰極管、3波長型蛍光ランプなど各種のものがあり、液晶ディスプレイのパックライトなどに使用されている。パックライトに使用される紫外線励起発光素子（冷陰極管）は、通常、基材、蛍光体及び電極から構成されている。

CaMgSi₂O₆ : Euで示される蛍光体を含む紫外線励起発光素子が知られているが、液晶ディスプレイの輝度向上の観点から、より高い輝度をもつ紫外線励起発光素子が要望されていた。

発明の開示

本発明の目的は、高輝度の紫外線励起発光素子を提供することにある。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下式(1)で示される化合物に、付活剤としてEuおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む蛍光体を含む紫外線励起発光素子を提供するものである。



〔式(1)中、M¹はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも2つ、SrまたはBaであり、M²はMgおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1つであり、M³はSiおよびGeからなる群より選ばれる少なくと

も1つである。]

発明を実施するための形態

本発明の紫外線励起発光素子に含まれる蛍光体は、上式(1)で示される化

5 物および付活剤を含む。

上式(1)において、M¹は、2価の金属元素であり、CaとSrの組合せ、CaとBaの組合せ、SrとBaの組合せ、CaとSrとBaの組合せ、SrまたはBaである。

10 上式(1)において、M²は、2価の金属元素であり、MgとZnの組合せ、MgまたはZnであり、好ましくはMgである。

上式(1)において、M³は、4価の金属元素であり、SiとGeの組合せ、SiまたはGeであり、好ましくはSiである。

付活剤は、EuとMnの組合せ、EuまたはMnであり、好ましくはEuである。

15 蛍光体は、付活剤としてEuを含む、下式(2)で示される化合物であることが好ましく、aは0を超えること、0.1以下であることを満足する化合物であることがより好ましい。



[式(2)中、M¹、M²、M³は、それぞれ、式(1)のM¹、M²、M³と同じである
20 。]

これらの化合物のうち、M¹はCaとSrの組合せであり、M²はMgであり、かつM³はSiである、下式(3)で示される化合物が特に好ましい。



[式(3)中、bは0.1を超えること、好ましくは0.2以上であり、また0.4以下である。cは0を超えること、好ましくは0.003以上であり、また0.1以下、好ましくは0.05以下である。]

本発明の紫外線励起発光素子に含まれる蛍光体は、輝度向上の観点から、デ

ィオプサイド (D i o p s i d e) と同じ結晶構造をもつことが好ましい。

本発明の紫外線励起発光素子に含まれる蛍光体は、平均粒径が通常約 0. 5 μm 以上、約 8 μm 以下である。

5 本発明の紫外線励起発光素子に含まれる蛍光体は、式(1)で示される化合物と付活剤を含む蛍光体の組成比である金属化合物を焼成することにより調製すればよい。例えば、少なくとも 2 つの金属化合物を所定の組成となるように秤量し、これらを混合し、混合物を焼成する。

用いる金属化合物は、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、バリウム化合物、ユーロピウム化合物、マンガン化合物、マグネシウム化合物、亜鉛化合物、ケイ素化合物、ゲルマニウム化合物またはこれらの金属を含む化合物などである。これらの金属化合物としては、高純度（純度約 99 重量% 以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩のような、高温で分解して酸化物になり得る化合物、又は高純度（純度約 99 重量% 以上）の酸化物が挙げられる。

これらの金属化合物は所定の組成となるように秤量される。例えば、式 $\text{Ca}_{0.792}\text{Sr}_{0.2}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で示される蛍光体を調製する場合、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 Eu_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 を、これらのモル比が 0.792 : 0.2 : 0.004 : 1 : 2 となるように混合すればよい。式 $\text{Ca}_{0.692}\text{Sr}_{0.296}\text{Eu}_{0.012}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で示される蛍光体を調製する場合、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 Eu_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 を、これらのモル比が 0.692 : 0.296 : 0.006 : 1 : 2 となるように混合すればよい。

秤量された金属化合物の混合は、例えば、ポールミル、V型混合機または攪拌機付き容器を用いて行えばよい。また、得られる蛍光体の結晶性の向上、結晶粒子径の制御の観点から、金属化合物に適量のフラックスを添加し、これらを混合してもよい。フラックスとしては、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NH_4

C 1、NH₄ Iなどが挙げられる。

得られた混合物の焼成は、還元雰囲気で行うことが好ましく、例えば、水素を約0.1体積%～約10体積%含む窒素(N₂)雰囲気下、又は水素を約0.1体積%～約10体積%含むアルゴン(Ar)雰囲気下で行うことが好ましい。また、高い還元作用を得る観点から、少なくとも2種の金属化合物の混合物に適量の炭素を添加し、焼成してもよく、または少なくとも2種の金属化合物と適量の炭素を混合し、これらの混合物を焼成してもよい。焼成は、通常、温度：約900℃～約1500℃、時間：約1時間～約100時間の条件で行えよい。

上記の混合物に、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩のような、高温で分解して酸化物になり得る化合物が含まれる場合、焼成前、混合物を仮焼してもよい。仮焼は、酸化雰囲気(例えば、大気中)、還元雰囲気、いずれで行ってもよい。仮焼は、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物又はシュウ酸塩に含まれる結晶水を脱離させる温度又は水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物又はシュウ酸塩が酸化物となる温度で行えよ、通常、約400℃以上、約900℃未満の範囲で行えよい。

焼成して得られる蛍光体は、粉碎、洗浄又は分級してもよい。粉碎は、例えば、ボールミル、ジェットミルを用いて行えよ。このようにして得られた蛍光体に、熱処理を行ってもよい。熱処理することにより、さらに高い輝度をもつ蛍光体が得られることがある。熱処理は、通常、上記の焼成と同じ条件で行えよい。さらに熱処理は2回以上行ってもよい。

本発明の紫外線励起発光表示素子は、上記の蛍光体を含むものであり、通常、蛍光体および基材を含む。紫外線励起発光表示素子は、好ましくは、基材と、基材上に層状に置かれた蛍光体を含む。その他の紫外線励起発光表示素子としては、(液晶ディスプレイ用パックライトの)冷陰極管、3波長型蛍光ランプ等が挙げられる。これらの紫外線励起発光表示素子は、通常、上記の蛍光体

、赤色蛍光体、緑色蛍光体、基材および電極を含む。用いる赤色蛍光体は、紫外線により励起されて赤色を発光するものであればよく、特に限定されない。

また緑色蛍光体も、紫外線により励起されて緑色を発光するものであればよく、特に限定されない。

5 上で示した、本発明の紫外線励起発光素子は、紫外線、好ましくは波長約200 nmを超える、約400 nm以下の光線が照射されると励起されて、高輝度の青色を発光する。

紫外線励起発光表示素子の製造方法を、高負荷蛍光ランプ（＝ランプ管壁の単位面積当たりの消費電力が大きいランプ）を例に説明する。高負荷蛍光ランプ
10 は、例えば、工程(i)～(vi)を含む方法により調製すればよい。

(i)上記の青色発光用蛍光体と溶媒（ポリエチレンオキサイド水溶液など）を混合する工程、

(ii)得られた塗布液を基材（ガラス管など）の内壁に塗布する工程、

(iii)得られた塗膜を、必要に応じて、乾燥する工程、

15 (iv)得られた塗膜を300～600℃で焼成する工程、

(v)基材に、電極（フィラメントなど）を装着する工程、

(vi)基材を排気した後、基材に希ガス（Ar、Kr、Neなど）および水銀を封入し、口金を取り付ける工程。

20

実施例

本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。紫外線励起発光素子の輝度は以下の方法で求めた。

紫外線励起発光素子の輝度：

25 紫外線励起発光素子に、水銀ランプを用いて波長254 nmの紫外線（水銀輝線）を照射して行った。

参照例

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 CaCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 MgCO_3 ）、酸化ケイ素 SiO_2 （日本エロジル（株）製、 SiO_2 ）各原料を CaCO_3 ： Eu_2O_3 ： MgCO_3 ： SiO_2 のモル比が0.992：0.004：1：2になるように秤量し、混合した後、混合物を2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、1200°Cで2時間焼成した。得られた焼成物を2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、1200°Cで2時間熱処理した。さらに熱処理を1回行った。得られた蛍光体は、ディオプサイドと同じ結晶構造をもち、かつ式 $\text{Ca}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で示される化合物を含むものであった。

上記の蛍光体をガラス基材にのせて蛍光体層を形成して紫外線励起発光素子を得た。この紫外線励起発光素子は、紫外線を照射すると青色を発光した。この紫外線励起発光素子の輝度を100とした。

15 実施例1

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 CaCO_3 ）、炭酸ストロンチウム（和光純薬工業（株）製、 SrCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 MgCO_3 ）、酸化ケイ素 SiO_2 （日本エロジル（株）製、 SiO_2 ）各原料を CaCO_3 ： SrCO_3 ： Eu_2O_3 ： MgCO_3 ： SiO_2 のモル比が0.932：0.06：0.004：1：2になるように秤量し、混合した後、混合物を2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、1180°Cで2時間焼成した。得られた焼成物を2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、1200°Cで2時間熱処理した。さらに熱処理を1回行った。得られた蛍光体は、ディオプサイドと同じ結晶構造をもち、かつ式 $\text{Ca}_{0.932}\text{Sr}_{0.06}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で示される化合物を含むものであった。

上記の蛍光体をガラス基材にのせて蛍光体層を形成して紫外線励起発光素子

を得た。この紫外線励起発光素子は、紫外線を照射すると青色を発光した。この紫外線励起発光素子の輝度は 136 であった。

実施例 2

5 実施例 1において、 $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比を 0.792 : 0.2 : 0.004 : 1 : 2 に変更した以外、同じ操作を行った。得られた蛍光体は、ディオプサイドと同じ結晶構造をもち、かつ式 $\text{Ca}_{0.792}\text{Sr}_{0.2}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で示される化合物を含むものであった。

10 上記の蛍光体をガラス基材にのせて蛍光体層を形成して紫外線励起発光素子を得た。この紫外線励起発光素子は、紫外線を照射すると青色を発光した。この紫外線励起発光素子の輝度は 213 であった。

実施例 3

15 実施例 1において、 $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比を 0.692 : 0.3 : 0.004 : 1 : 2 に変更した以外、同じを操作を行った。得られた蛍光体は、ディオプサイドと同じ結晶構造をもち、かつ式 $\text{Ca}_{0.692}\text{Sr}_{0.3}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で示される化合物を含むものであった。

20 上記の蛍光体をガラス基材にのせて蛍光体層を形成して紫外線励起発光素子を得た。この紫外線励起発光素子は、紫外線を照射すると青色を発光した。この紫外線励起発光素子の輝度は 226 であった。

実施例 4

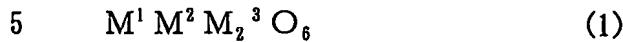
25 実施例 1において、 $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比を 0.692 : 0.296 : 0.006 : 1 : 2 に変更した以外、同じ操作を行った。得られた蛍光体は、ディオプサイドと同じ結晶構造をもち、

かつ式 $\text{Ca}_{0.692}\text{Sr}_{0.296}\text{Eu}_{0.012}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で示される化合物を含むものであった。

上記の蛍光体をガラス基材にのせて蛍光体層を形成して紫外線励起発光素子を得た。この紫外線励起発光素子は、紫外線を照射すると青色を発光した。この紫外線励起発光素子の輝度は 231 であった。

請求の範囲

1. 下式(1)で示される化合物に、付活剤としてEuおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む蛍光体を含む紫外線励起発光素子。



[式(1)中、 M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも2つ、SrまたはBaであり、 M^2 はMgおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1つであり、 M^3 はSiおよびGeからなる群より選ばれる少なくとも1つである。]

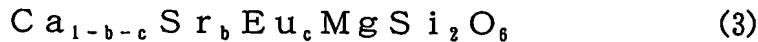
10 2. 蛍光体は、ディオプサイドと同じ結晶構造をもつ請求項1記載の紫外線励起発光素子。

3. 蛍光体は、下式(2)で示される化合物を含む請求項1記載の紫外線励起発光素子。



15 [式(2)中、 M^1 は、Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも2つ、SrまたはBaであり、 M^2 はMgおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1つであり、 M^3 はSiおよびGeからなる群より選ばれる少なくとも1つである。]

20 4. 蛍光体は、下式(3)で示される化合物を含む請求項1記載の紫外線励起発光素子。



[bは0.1を超える、0.4以下、cは0を超える、0.1以下である。]

5. 紫外線は、波長約200nmを越え、約400nm以下である請求項1記載の紫外線励起発光素子。

25 6. 前記式(1)で示される化合物に、付活剤としてEuおよびMnからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む蛍光体の紫外線励起発光素子への使用。

7. 蛍光体は、ディオプサイドと同じ結晶構造をもつ請求項6記載の使用。

8. 蛍光体は、前記式(2)で示される化合物を含む請求項6記載の使用。
9. 蛍光体は、前記式(3)で示される化合物を含む請求項6記載の使用。
10. 紫外線は、波長約200nmを越え、約400nm以下である請求項6記載の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C09K11/59, C09K11/66//H01J61/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C09K11/59, C09K11/66, H01J61/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-332481 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 November, 2002 (22.11.02), Claims 1 to 4 & EP 1193306 A2	1-10
Y	& US 2002/0038861 A1	2,7
X	JP 2003-142004 A (Hitachi, Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Claims 1, 3; Par. Nos. [0001], [0008] & US 2003/0085853 A1	1,3,4,6,8,9
Y		2,7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 July, 2004 (13.07.04)Date of mailing of the international search report
03 August, 2004 (03.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/008082

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl' C09K11/59, C09K11/66 // H01J61/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl' C09K11/59, C09K11/66, H01J61/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-332481 A (住友化学工業株式会社) 2002.11.22、請求項1~4 & EP 1193306 A	1-10
Y	2 & US 2002/0038861 A1	2, 7
X	JP 2003-142004 A (株式会社日立製作所) 2003.05.16、請求項1, 3、【0001】【0008】 & US 2003/0085853 A1	1, 3, 4, 6, 8, 9
Y		2, 7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 07. 2004

国際調査報告の発送日

03. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V 3344

電話番号 03-3581-1101 内線 3483